

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11326194  
PUBLICATION DATE : 26-11-99

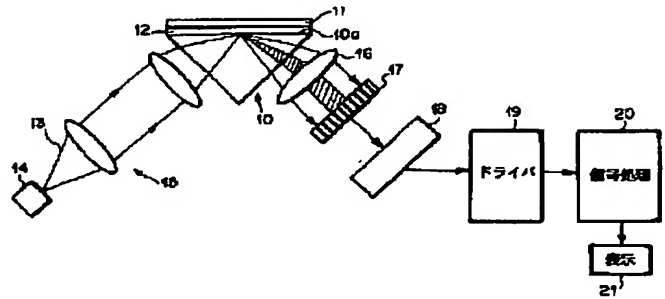
APPLICATION DATE : 21-05-98  
APPLICATION NUMBER : 10139621

APPLICANT : FUJI PHOTO FILM CO LTD;

INVENTOR : NAYA MASAYUKI;

INT.CL. : G01N 21/27

TITLE : SURFACE PLASMON SENSOR



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To measure accurately in a large dynamic range an angle  $\theta_{sp}$  to stop causing a total reflection in a surface plasmon sensor.

SOLUTION: This surface plasmon sensor includes a prism 10, a metallic film 12 formed at one face of the prism 10 to be brought in touch with a sample 11, a light source 14 for generating a light beam 13, an optical system 15 for passing the light beam 13 through the prism 10 with various angles of incidence to an interface 10a between the prism 10 and metallic film 12, and a photodetecting means for detecting the light beam 13 totally reflected at the interface 10a. In the surface plasmon sensor, the photodetecting means 17 having a plurality of photodetecting elements arranged parallel in a predetermined direction is set to receive components of the light beam 13 totally reflected with various angles of reflection at the interface 10a by the different photodetecting elements respectively. Light detection signals of the photodetecting elements are differentiated by a differentiation means 18 with respect to an arrangement direction of the photodetecting elements. Based on the differential values, an operation means 20 obtains an angle of reflection  $\theta_{sp}$  whereat an intensity of the reflection light at the interface 10a becomes minimal.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-326194

(43) 公開日 平成11年(1999)11月26日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
G 0 1 N 21/27

識別記号

F I  
G 0 1 N 21/27

C

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-139621

(22) 出願日 平成10年(1998) 5 月21日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 納谷 昌之

神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富士写真フイルム株式会社内

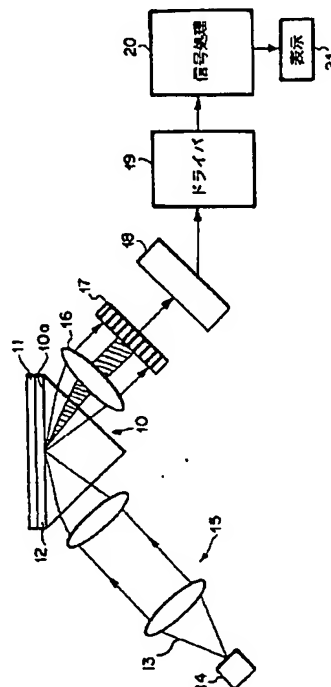
(74) 代理人 弁理士 柳田 征史 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 表面プラズモンセンサー

(57) 【要約】

【課題】 表面プラズモンセンサーにおいて、全反射解消角 $\theta_{SF}$ を精度良く、しかも大きなダイナミックレンジで測定可能とする。

【解決手段】 プリズム10と、その一面に形成されて試料11に接触させられる金属膜12と、光ビーム13を発生させる光源14と、光ビーム13をプリズム10に通し、プリズム10と金属膜12との界面10aに対して種々の入射角が得られるように入射させる光学系15と、界面10aで全反射した光ビーム13を検出する光検出手段とを備えてなる表面プラズモンセンサーにおいて、複数の受光素子が所定方向に並設されてなる光検出手段17を、界面10aにおいて種々の反射角で全反射した光ビーム13の成分をそれぞれ異なる受光素子が受光する向きに配し、上記各受光素子が出力する光検出信号を微分手段18により受光素子の並設方向に関して微分し、演算手段20により、それらの微分値に基づいて、界面10aでの反射光強度が極小値を取る反射角 $\theta_{SP}$ を求める。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】 プリズムと、

このプリズムの一面に形成されて、試料に接触させられる金属膜と、

光ビームを発生させる光源と、

前記光ビームを前記プリズムに通し、該プリズムと金属膜との界面に対して、全反射角を含む種々の角度で入射する成分が含まれるように、この光ビームを該界面で集束させる光学系と、

複数の受光素子が所定方向に並設されてなり、前記界面において種々の反射角で全反射した光ビームの成分をそれぞれ異なる受光素子が受光する向きにして配設された光検出手段と、

この光検出手段の各受光素子が出力する光検出信号を、

該受光素子の並設方向に関して微分する微分手段と、

この微分手段による微分値に基づいて、前記界面での反射光強度が極小値を取る反射角を求める演算手段とを備えてなる表面プラズモンセンサー。

【請求項2】 前記演算手段が、前記微分手段が求めた微分値が最大値と最小値を取る間の領域において複数の微分値を内挿して、微分値ゼロとなる受光素子の並設方向位置を求めることにより、前記反射光強度が極小値を取る反射角を求めるものであることを特徴とする請求項1記載の表面プラズモンセンサー。

【請求項3】 前記微分手段が、前記光検出手段の相隣接する受光素子が出力する光検出信号の差分値を求めるものであることを特徴とする請求項1または2記載の表面プラズモンセンサー。

【請求項4】 前記光検出手段がフォトダイオードアレイであることを特徴とする請求項1から3いずれか1項記載の表面プラズモンセンサー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、表面プラズモンの発生を利用して試料中の物質を定量分析する表面プラズモンセンサーに関し、特に詳細には、光検出部の構造を改良した表面プラズモンセンサーに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】金属中においては、自由電子が集団的に振動して、プラズマ波と呼ばれる粗密波が生じる。そして、金属表面に生じるこの粗密波を量子化したものは、表面プラズモンと呼ばれている。

【0003】従来より、この表面プラズモンが光波によ

って励起される現象を利用して、試料中の物質を定量分析する表面プラズモンセンサーが種々提案されている。そして、それらの中で特に良く知られているものとして、Kretschmann配置と称される系を用いるものが挙げられる（例えば特開平6-167443号参照）。

【0004】上記の系を用いる表面プラズモンセンサーは基本的に、プリズムと、このプリズムの一面に形成されて試料に接触させられる金属膜と、光ビームを発生させる光源と、上記光ビームをプリズムに通し、該プリズムと金属膜との界面に対して種々の入射角が得られるように入射させる光学系と、上記の界面で全反射した光ビームの強度を種々の入射角毎に（つまりは種々の反射角毎に）検出可能な光検出手段とを備えてなるものである。

【0005】なお上述のように種々の入射角を得るためには、比較的細い光ビームを偏向させて上記界面に入射させてもよいし、あるいは光ビームに種々の角度で入射する成分が含まれるように、比較的太い光ビームを上記界面で集束するように入射させてもよい。前者の場合は、光ビームの偏向にともなって反射角が変化する光ビームを、光ビームの偏向に同期移動する小さな光検出器によって検出したり、反射角の変化方向に沿って延びるエリアセンサによって検出することができる。一方後者の場合は、種々の反射角で反射した各光ビームを全て受光できる方向に延びるエリアセンサによって検出することができる。

【0006】上記構成の表面プラズモンセンサーにおいて、光ビームを金属膜に対して全反射角以上の特定入射角 $\theta_{sp}$ で入射させると、該金属膜に接している試料中に電界分布をもつエバネッセント波が生じ、このエバネッセント波によって金属膜と試料との界面に表面プラズモンが励起される。エバネッセント光の波数ベクトルが表面プラズモンの波数と等しくて波数整合が成立しているとき、両者は共鳴状態となり、光のエネルギーが表面プラズモンに移行するので、プリズムと金属膜との界面で全反射した光の強度が鋭く低下する。

【0007】この現象が生じる入射角 $\theta_{sp}$ より表面プラズモンの波数が分かると、試料の誘電率が求められる。すなわち表面プラズモンの波数を $K_{sp}$ 、表面プラズモンの角周波数を $\omega$ 、 $c$ を真空中の光速、 $\epsilon_m$ と $\epsilon_s$ をそれぞれ金属、試料の誘電率とすると、以下の関係がある。

## 【0008】

## 【数1】

$$K_{sp}(\omega) = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_m(\omega) \epsilon_s}{\epsilon_m(\omega) + \epsilon_s}}$$

【0009】試料の誘電率 $\epsilon_s$ が分かれば、所定の較正曲線等に基づいて試料中の特定物質の濃度が分かるので、結局、上記反射光強度が低下する入射角（全反射解

消角） $\theta_{sp}$ を知ることにより、試料中の特定物質を定量分析することができる。

## 【0010】

【発明が解決しようとする課題】以上説明した従来の表面プラズモンセンサーにおいては、プリズムと金属膜との界面で反射した光ビームの強度を反射角毎に検出するために、前述したように光ビームの偏向に同期移動する光検出器や、広い受光面を有するCCDエリアセンサ等を用いていた。

【0011】前者の場合は、全反射解消角の測定範囲に関して比較的大きなダイナミックレンジを確保できるが、その反面、機械的な駆動機構が必要になることから、試料分析を高速で行なうのは困難となっている。

【0012】一方後者の場合は、高速分析が可能である反面、CCD等のエリアセンサの分解能、電荷蓄積のダイナミックレンジが低いことから、高い分析精度を確保するのは困難となっている。

【0013】このような事情に鑑み、本出願人は先に、第1の反射角範囲と第2の反射角範囲にある反射光をそれぞれ2分割フォトダイオード等によって別個に検出し、それら各反射光の光強度検出信号を比較した結果に基づいて全反射解消角 $\theta_{sp}$ を求める構成を提案した（特開平9-292334号参照）。

【0014】この構成によれば、高感度で全反射解消角 $\theta_{sp}$ を求めることができるが、この場合は、全反射解消角の変化範囲が2分割フォトダイオード等の受光範囲を超えて変化すると全反射解消角の測定は不可能になるので、ダイナミックレンジ（全反射解消角の測定範囲）はたかだか2〜3°程度とかなり小さい、という問題が認められる。

【0015】そこで本発明は、全反射解消角 $\theta_{sp}$ を精度良く、しかも大きなダイナミックレンジで測定することができる表面プラズモンセンサーを提供することを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明による表面プラズモンセンサーは、前述したようなプリズムと、金属膜と、光ビームを発生させる光源とに加えて、上記光ビームを上記プリズムに通し、該プリズムと金属膜との界面に対して、全反射角を含む種々の角度で入射する成分が含まれるように、この光ビームを該界面で集束させる光学系と、複数の受光素子が所定方向に並設されてなり、上記界面において種々の反射角で全反射した光ビームの成分をそれぞれ異なる受光素子が受光する向きにして配設された光検出手段と、この光検出手段の各受光素子が出力する光検出信号を、該受光素子の並設方向に関して微分する微分手段と、この微分手段による微分値に基づいて、上記界面での反射光強度が極小値を取る反射角を求める演算手段とを備えてなるものである。

【0017】なお上記の演算手段は、望ましくは、上記微分手段が求めた微分値が最大値と最小値を取る間の領域において複数の微分値を内挿して、微分値ゼロとなる受光素子の並設方向位置を求めることにより、

上記反射光強度が極小値を取る反射角を求めるように構成される。

【0018】一方微分手段としては、光検出手段の相隣接する受光素子が出力する光検出信号の差分値を求めるものを好適に用いることができる。また光検出手段としては、例えばフォトダイオードアレイ等を好適に用いることができる。

【0019】

【発明の効果】上記構成の表面プラズモンセンサーにおいて、プリズムと金属膜との界面への光ビームの入射角 $\theta$ と、光検出手段の受光素子並設方向位置とは、一義的に対応している。一方、入射角 $\theta$ と上記界面からの反射光強度との関係は、前述した全反射解消角 $\theta_{sp}$ において反射光強度が極小値を取るような関係となる。

【0020】この反射光強度が極小値を取る受光素子並設方向位置は、光検出手段の各受光素子が出力する光検出信号を、受光素子の並設方向に関して微分した微分値に基づいて求めることができる。すなわちこの微分値は、上記反射光強度が極小値を取る受光素子並設方向位置においてゼロとなる。

【0021】したがって、上記微分値がゼロとなる受光素子並設方向位置を求めれば、その位置と一義的に対応している入射角 $\theta$ が結局全反射解消角 $\theta_{sp}$ となるから、この全反射解消角 $\theta_{sp}$ から、前述した通りにして試料中の特定物質を分析することができる。

【0022】そして本発明による表面プラズモンセンサーは、反射光強度を検出する光検出手段としてフォトダイオードアレイ等を用いることができるものであるから、全反射解消角 $\theta_{sp}$ を高感度で測定することができる。

【0023】また本発明による表面プラズモンセンサーにおいて、上記光検出手段の受光素子並設方向はすなわち全反射解消角 $\theta_{sp}$ の変化方向であるから、この全反射解消角 $\theta_{sp}$ が大きく変化しても、受光素子の並設範囲（これは原理的にはいくらかでも長くできる）内であればその角度 $\theta_{sp}$ を検出することができる。それにより本発明の表面プラズモンセンサーは、全反射解消角 $\theta_{sp}$ を大きなダイナミックレンジで測定可能となる。

【0024】また本発明による表面プラズモンセンサーは、反射光強度を検出する上で、機械的な駆動機構は必要としないものであるから、試料分析を高速で行なうことができる。

【0025】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して本発明の実施の形態を詳細に説明する。図1は、本発明の1つの実施形態による表面プラズモンセンサーの側面形状を示すものである。この表面プラズモンセンサーは、紙面に垂直な方向に長軸が延びる三角柱形のプリズム10と、このプリズム10の一面（図中の上面）に形成されて、試料11に接触させられる例えば金、銀等からなる金属膜12と、

1本の光ビーム13を発生させる半導体レーザー等からなる光源14と、上記光ビーム13をプリズム10に通し、該プリズム10と金属膜12との界面10aに対して、種々の入射角が得られるように入射させる光学系15と、上記界面10aで全反射した光ビーム13を平行光化するコリメーターレンズ16と、この平行光化した光ビーム13を検出する光検出手段17と、この光検出手段17に接続された差動アンプアレイ18と、ドライバ19と、コンピュータシステム等からなる信号処理部20と、この信号処理部20に接続された表示手段21とを備えている。

【0026】図2は、この表面プラズモンセンサーの電氣的構成を示すブロック図である。図示の通り上記ドライバ19は、差動アンプアレイ18の各差動アンプ18a、18b、18c……の出力をサンプルホールドするサンプルホールド回路22a、22b、22c……、これらのサンプルホールド回路22a、22b、22c……の各出力が入力されるマルチプレクサ23、このマルチプレクサ23の出力をデジタル化して信号処理部20に入力するA/D変換器24、マルチプレクサ23とサンプルホールド回路22a、22b、22c……とを駆動する駆動回路25、および信号処理部20からの指示に基づいて駆動回路25の動作を制御するコントローラ26から構成されている。

【0027】図1に示す通り、光源14から発散光状態で出射した光ビーム13は、光学系15の作用により、プリズム10の長軸に垂直な面内において、プリズム10と金属膜12との界面10a上で集束する。したがって光ビーム13は、界面10aに対して種々の入射角 $\theta$ で入射する成分を含むことになる。なおこの入射角 $\theta$ は、全反射角以上の角度とされる。そこで、光ビーム13は界面10aで全反射し、この反射した光ビーム13には、種々の反射角で反射する成分が含まれることになる。

【0028】界面10aで全反射した後、コリメーターレンズ16によって平行光化された光ビーム13は、光検出手段17により検出される。本例における光検出手段17は、複数のフォトダイオード17a、17b、17c……が1列に並設されてなるフォトダイオードアレイであり、プリズム10の長軸に垂直な面内において、平行光化された光ビーム13の進行方向に対してフォトダイオード並設方向がほぼ直角となる向きに配設されている。したがって、上記界面10aにおいて種々の反射角で全反射した光ビーム13の各成分を、それぞれ異なるフォトダイオード17a、17b、17c……が受光することになる。

【0029】上記フォトダイオード17a、17b、17c……の各出力は、差動アンプアレイ18の各差動アンプ18a、18b、18c……に入力される。この際、互いに隣接する2つのフォトダイオードの出力が、共通の差動アンプに入力される。したがって各差動アンプ18a、18b、18c……の出力は、複数のフォトダイオード17a、17b、17c……が出力する光検出信号を、それらの並設方向に関して微分したものと考えることができる。

【0030】各差動アンプ18a、18b、18c……の出力は、それぞれサンプルホールド回路22a、22b、22c……により所定のタイミングでサンプルホールドされ、マルチプレクサ23に入力される。マルチプレクサ23は、サンプルホールドされた各差動アンプ18a、18b、18c……の出力を、所定の順序に従ってA/D変換器24に入力する。A/D変換器24はこれらの出力をデジタル化して信号処理部20に入力する。

【0031】図3は、界面10aで全反射した光ビーム13の入射角 $\theta$ 毎の光強度と、差動アンプ18a、18b、18c……の出力との関係を説明するものである。ここで、光ビーム13の界面10aへの入射角 $\theta$ と上記光強度 $I$ との関係は、同図(1)のグラフに示すようなものであるとする。

【0032】界面10aにある特定の入射角 $\theta_{sp}$ で入射した光は、金属膜12と試料11との界面に表面プラズモンを励起させるので、この光については反射光強度 $I$ が鋭く低下する。つまり $\theta_{sp}$ が全反射解消角であり、この角度 $\theta_{sp}$ において反射光強度 $I$ は極小値を取る。

【0033】また同図(2)は、フォトダイオード17a、17b、17c……の並設方向を示しており、先に説明した通り、これらのフォトダイオード17a、17b、17c……の並設方向位置は上記入射角 $\theta$ と一義的に対応している。

【0034】そしてフォトダイオード17a、17b、17c……の並設方向位置、つまりは入射角 $\theta$ と、差動アンプ18a、18b、18c……の出力 $I'$ (反射光強度 $I$ の微分値)との関係は、同図(3)に示すようなものとなる。

【0035】信号処理部20は、A/D変換器24から入力された微分値 $I'$ の値に基づいて全反射解消角 $\theta_{sp}$ を求める。本例において信号処理部20は、微分値 $I'$ が最大値を取る入射角 $\theta_{max}$ と最小値を取る入射角 $\theta_{min}$ の間の領域においていくつかの微分値 $I'$ を内挿することにより、微分値 $I' = 0$ となる角度 $\theta_{sp}$ を求める。

【0036】信号処理部20は、このようにして求めた全反射解消角 $\theta_{sp}$ を表示手段21に表示させる。あるいは、この全反射解消角 $\theta_{sp}$ および、予め用意された所定の校正曲線等に基づいて試料中の特定物質を定量分析するように信号処理部20を構成することも可能であり、その場合は、定量分析結果がほぼリアルタイムで表示手段21に表示される。

【0037】以上説明した通りこの表面プラズモンセンサーは、反射光強度を検出する光検出手段としてフォトダイオードアレイ17を用いるものであるから、先に説明した理由により、全反射解消角 $\theta_{sp}$ を高感度で、かつ大きなダイナミックレンジで測定することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態である表面プラズモンセンサーの側面図

【図2】上記表面プラズモンセンサーの電氣的構成を示

すブロック図

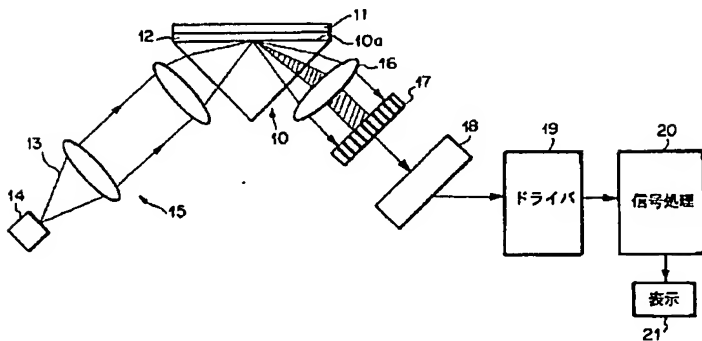
【図3】上記表面プラズモンセンサーにおける光ビーム入射角と検出光強度との関係、並びに光ビーム入射角と光強度検出信号の微分値との関係を示す概略図

【符号の説明】

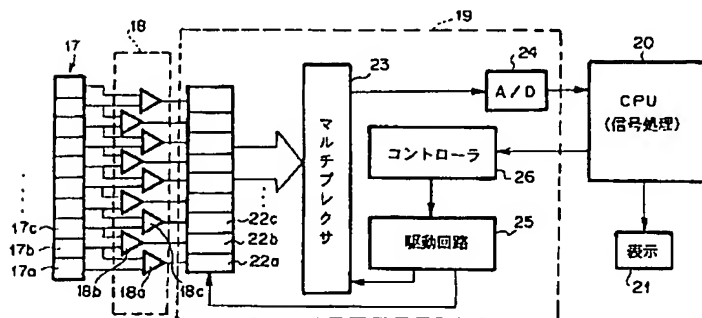
- 10 プリズム
- 10a プリズムと金属膜との界面
- 11 試料
- 12 金属膜
- 13 光ビーム
- 14 光源
- 15 光学系
- 16 コリメーターレンズ

- 17 光検出手段（フォトダイオードアレイ）
- 17a、17b、17c…… フォトダイオード
- 18 差動アンプアレイ
- 18a、18b、18c…… 差動アンプ
- 19 ドライバ
- 20 信号処理部
- 21 表示手段
- 22a、22b、22c…… サンプルホールド回路
- 23 マルチプレクサ
- 24 A/D変換器
- 25 駆動回路
- 26 コントローラ

【図1】



【図2】



【図3】

